

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-092680

(43)Date of publication of application : 07.04.1995

(51)Int.Cl.

G03F 7/039
G03F 7/004
G03F 7/023
G03F 7/028
G03F 7/033
H01L 21/027

(21)Application number : 05-312671

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 18.11.1993

(72)Inventor : OIE MASAYUKI
TANAKA HIDEYUKI
ABE NOBUNORI
MISAWA MARI

(30)Priority

Priority number : 05185471 Priority date : 29.06.1993 Priority country : JP

(54) RESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a resist material excellent in resist characteristics such as sensitivity, resolution, etching resistance, shelf stability and process margin.

CONSTITUTION: This resist compsn. contains a compd. (A) capable of forming an acid by irradiation with active light, a polymer (B) having structural units each having a group unstable to acid and convertible into an alkali-soluble polymer when the group is cleaved in the presence of the acid derived from the compd. A and a sulfonic acid amido compd. (C).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 24.09.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7-92680

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 4 月 7 日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I			
G03F 7/039	501				
7/004	503				
7/023	511				
7/028					
	7352-4M	H01L 21/30	502	R	
	審査請求	未請求	請求項の数 3	F D	(全 23 頁) 最終頁に続く
(21) 出願番号	特願平 5-312671	(71) 出願人	000229117		
(22) 出願日	平成 5 年 (1993) 11 月 18 日		日本ゼオン株式会社		
(31) 優先権主張番号	特願平 5-185471		東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号		
(32) 優先日	平 5 (1993) 6 月 29 日	(72) 発明者	尾家 正行		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目 2 番 1 号		
			日本ゼオン株式会社内		
		(72) 発明者	田中 秀行		
			神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目 2 番 1 号		
			日本ゼオン株式会社内		
		(72) 発明者	阿部 信紀		
			神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目 2 番 1 号		
			日本ゼオン株式会社内		
		(74) 代理人	弁理士 西川 繁明		
					最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト組成物

(57) 【要約】

【目的】 感度、解像度、耐エッチング性、保存安定性、及びプロセス余裕度などのレジスト特性に優れたレジスト材料を提供すること。

【構成】 (A) 活性光線の照射により酸を生成可能な化合物、(B) 酸に対して不安定な基を持つ構造単位を有し、かつ、化合物 (A) に由来する酸の存在下に該基が開裂してアルカリ可溶性となる重合体、及び (C) スルホン酸アミド化合物を含有することを特徴とするレジスト組成物。

1

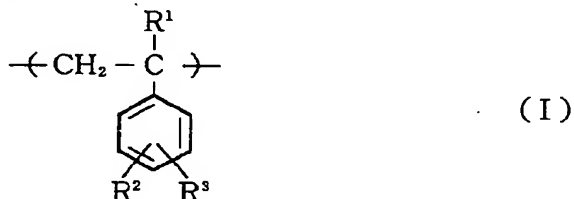
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 活性光線の照射により酸を生成可能な化合物、(B) 酸に対して不安定な基を持つ構造単位を有し、かつ、化合物 (A) に由来する酸の存在下に該基が開裂してアルカリ可溶性となる重合体、及び (C) スルホン酸アミド化合物を含有することを特徴とするレジスト組成物。

【請求項 2】 さらに、(D) アルカリ可溶性フェノール樹脂を含有する請求項 1 記載のレジスト組成物。

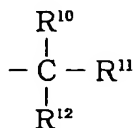
【請求項 3】 重合体 (B) が、酸に対して不安定な基を持つ構造単位として、下記一般式 (I)、(I I) 及び (I I I) で示される構造単位から選ばれる少なくとも 1 種の構造単位を含有するものである請求項 1 または 2 記載のレジスト組成物。

【化 1】



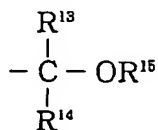
〔式中、 R^1 及び R^2 は、互いに同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数 1～5 のアルキル基、または炭素数 1～5 の置換アルキル基であり、 R^3 は、線状アセタール基、環状アセタール基、カーボネート基、または $-\text{OR}^3$ である。ただし、 R^3 は、

【化 2】

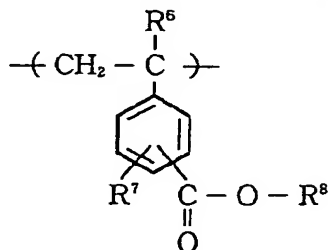


または

【化 3】



である。(ただし、これらの式中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、

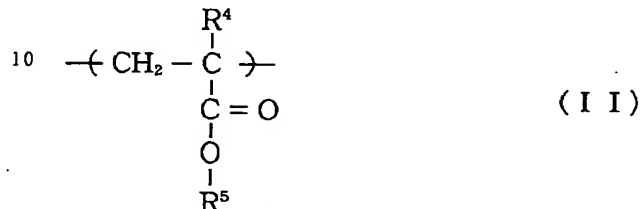


〔式中、 R^6 及び R^7 は、互いに同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数 1～5 のアルキ

2

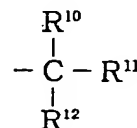
R^{13} 、 R^{14} 及び R^{15} は、それぞれ独立に、鎖状アルキル基、置換鎖状アルキル基、分岐状アルキル基、置換分岐状アルキル基、環状アルキル基、置換環状アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基、または置換アラルキル基を表し、これらのうち、 R^{13} 及び R^{14} は、水素原子であつてもよい。〕

【化 4】



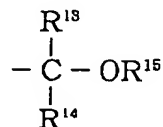
〔式中、 R^4 は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数 1～5 のアルキル基、または炭素数 1～5 の置換アルキル基であり、 R^5 は、

【化 5】



または

【化 6】



である。(ただし、これらの式中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 及び R^{15} は、それぞれ独立に、鎖状アルキル基、置換鎖状アルキル基、分岐状アルキル基、置換分岐状アルキル基、環状アルキル基、置換環状アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基、または置換アラルキル基を表し、これらのうち、 R^{13} 及び R^{14} は、水素原子であつてもよい。〕

【化 7】

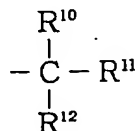
(I I I)

ル基、または炭素数 1～5 の置換アルキル基であり、 R^{15} は、

50

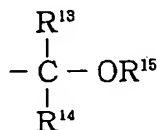
3

【化 8】



または

【化 9】



である。(ただし、これらの式中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 及び R^{15} は、それぞれ独立に、鎖状アルキル基、置換鎖状アルキル基、分岐状アルキル基、置換分岐状アルキル基、環状アルキル基、置換環状アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基、または置換アラルキル基を表し、これらのうち、 R^{13} 及び R^{14} は、水素原子であってもよい。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、レジスト組成物に関し、さらに詳しくは、紫外線、KrFエキシマレーザー光などの照射によるパターン形成が可能なレジスト材料に関する。本発明のレジスト組成物は、特に、半導体素子の微細加工用ポジ型レジストとして好適である。

【0002】

【従来の技術】レジストを用いて微細パターンを形成するには、一般に、基板上にレジストを含有する溶液を塗布し、乾燥させて感光膜を形成した後、活性光線を照射して潜像を形成する。次いで、それを現像してネガまたはポジの画像を形成する。レジストは、ポジ型とネガ型に大別され、ポジ型では、被照射部分が未照射部分に比べて現像液中での溶解性が増してポジ型像を与え、ネガ型では、逆に被照射部分の溶解性が減少してネガ型像を与える。

【0003】レジストを用いる微細加工により半導体を製造する場合、基板としてシリコンウエハを用い、その表面に、上記リソグラフィ技術によって画像(パターン)を形成し、次いで、基板上に残ったレジストを保護膜として、エッチングを行った後、残存するレジストを除去する。近年、IC、LSI、さらにVLSIへと半導体素子の高集積化、高密度化、小型化に伴って、 $1\mu m$ 以下の微細パターンを形成する技術が要求されている。しかしながら、近紫外線または可視光線を用いる従来のフォトリソグラフィ技術では、 $1\mu m$ 以下の微細パターンを精度良く形成することは、極めて困難であり、歩留りの低下も著しい。

4

【0004】このため、光(波長 $350\sim 450\text{nm}$ の紫外線)を利用する従来のフォトリソグラフィーにかえて、解像度を高めるために、波長の短い遠紫外線、KrFエキシマレーザー光(波長 248nm の光を出すクリプトンフッ素レーザー)などを用いるリソグラフィ技術が研究されている。このリソグラフィ技術の中心となるレジスト材料には、多数の高度な特性が要求されているが、その中でも重要なものとして、感度、解像度、耐エッチング性、及び保存安定性が挙げられる。しかし、従来開発されたレジスト材料は、これらの全ての性能を十分に満足するものではなく、性能の向上が強く望まれている。

【0005】例えば、ポリメタクリル酸グリシジルのようなネガ型レジストは、高感度ではあるが、解像度や耐ドライエッチング性が劣る。ポリメタクリル酸メチルのようなポジ型レジストは、解像度は良好であるが、感度や耐ドライエッチング性が劣る。また、波長 $350\sim 450\text{nm}$ の紫外線露光で用いられてきたノボラック系ポジ型フォトレジストを遠紫外線で露光すると、レジスト自体の光源に対する光吸収が大きすぎるために、良好な微細パターンの形成ができない。

【0006】近年、酸触媒と化学増幅効果を利用したレジストの高感度化が目ざされ、例えば、(1)基材高分子、(2)光酸発生剤(活性光線の照射により酸を生成可能な化合物)、及び(3)感酸物質(光によって生成した酸を触媒として反応し、基材高分子の溶解性などを変化させる物質)の3成分系からなる微細加工用レジストが開発されている。これは、光によって発生した酸を触媒として、感酸物質が反応し、基材高分子の溶解性が変化してポジ型またはネガ型レジストとなるものである。例えば、ノボラック樹脂、光酸発生剤及び溶解抑制剤からなるポジ型レジストが知られている(特開平3-107160号)。溶解抑制剤は、ノボラック樹脂に対して溶解抑制効果を持ち、かつ、酸によって反応し、溶解促進作用を示すものである。また、基材高分子の溶解性を支配している官能基をブロックして不溶性にしておき、光によって生成する酸を触媒として、ブロックをはずして高分子基材の現像液に対する溶解性を還元するタイプのポジ型レジストも知られている。

【0007】ところで、最近、カルボン酸の t -ブチル・エステルまたはフェノールの t -ブチル・カルボナートよりなる酸に対して不安定な反復的に存在する枝分かれした基を有する重合体と、放射にさらされたときに酸を生じる光重合開始剤とを含むレジスト組成物が提案されている(特公平2-27660号)。このレジスト組成物により形成された被膜に、紫外線、電子ビームまたはX線を照射すると、被照射部分の重合体の酸に対して不安定な反復的に存在する枝分かれした基が開裂して、極性を有する反復的に存在する基が形成される。それによって、重合体被膜の露光領域及び未露光領域の溶解度

特性に大きな変化が生じる。そして、露光領域がアルカリ現像剤または極性溶媒で処理されることにより選択的に除去され、一方、未露光領域は、無極性であるため、無極性溶媒で処理されることにより選択的に除去される。したがって、該レジスト組成物は、現像剤を選択することにより、ポジ型またはネガ型として働く。

【0008】しかしながら、特公平2-27660号で提案されているレジスト組成物を用いて、通常のレジストプロセスにより、レジストの塗布、露光、露光後ベーク、及び現像を行ってレジストパターンを形成すると、レジストパターンの表面部分に難溶化層の生成が観察され、いわゆるT型のパターンとなる問題点がある。さらに、露光と露光後ベークとの間の放置時間を長くすると感度の変化がみられ、難溶化層が厚くなる。そこで、さらにレジスト性能が向上した新規なレジストの開発が強く望まれていた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、感度、解像度、耐エッチング性、保存安定性、及びプロセス余裕度などのレジスト特性に優れたレジスト材料を提供することにある。また、本発明の目的は、波長の短い遠紫外線やKrFエキシマレーザー光を用いるリソグラフィに適したレジスト材料を提供することにある。本発明の他の目的は、特に、半導体素子の微細加工用ポジ型レジストとして好適なレジスト組成物を提供することにある。

【0010】本発明者らは、前記従来技術の有する問題点を克服するために鋭意研究した結果、光酸発生剤と、酸に対して不安定な基（酸不安定性基）を持つ構造単位を有する重合体と、スルホン酸アミド化合物とを組み合わせることにより、レジストパターン表面部分における難溶化層の生成が抑制され、しかも、レジスト特性に優れたレジスト組成物の得られることを見出した。このレジスト組成物は、さらにアルカリ可溶性フェノール樹脂を含有させてもよい。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】かくして、本発明によれば、(A) 活性光線の照射により酸を生成可能な化合物、(B) 酸に対して不安定な基を持つ構造単位を有し、かつ、化合物(A)に由来する酸の存在下に該基が開裂してアルカリ可溶性となる重合体、及び(C) スルホン酸アミド化合物を含有することの特徴とするレジスト組成物が提供される。また、本発明によれば、前記レジスト組成物に、さらにアルカリ可溶性フェノール樹脂を含有せしめたレジスト組成物が提供される。以下、本発明について詳述する。

【0012】(A) 光酸発生剤

本発明で使用する活性光線の照射により酸を生成可能な化合物（光酸発生剤）は、活性光線の照射によりブレー

ンステッド酸またはルイス酸を形成する物質であれば特に制限はなく、各種の公知化合物及び混合物が使用可能であって、例えば、オニウム塩、ハロゲン化有機化合物、キノンジアジド化合物、 α , α ビス（スルホン）ジアゾメタン系化合物、 α -カルボニル- α -スルホニルジアゾメタン系化合物、スルホン化合物、有機酸エステル化合物、有機酸イミド化合物などが挙げられる。

【0013】オニウム塩の具体例としては、未置換、対称的にまたは非対称的に置換されたアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、芳香族基、またはヘテロ環状基を有するジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、アルソニウム塩、オキシニウム塩などが挙げられる。これらオニウム塩の対アニオンとしては、対アニオンを形成できる化合物であれば特に限定されるものではないが、例えば、ホウ素酸、砒素酸、リン酸、アンチモン酸、スルホン酸、カルボン酸、あるいはこれらのハロゲン化物などが挙げられる。

【0014】ハロゲン化有機化合物は、有機化合物のハロゲン化物であれば特に制限はなく、各種の公知化合物が可能であって、具体例としては、ハロゲン含有オキサジアゾール系化合物、ハロゲン含有トリアジン系化合物、ハロゲン含有アセトフェノン系化合物、ハロゲン含有ベンゾフェノン系化合物、ハロゲン含有スルホキサイド系化合物、ハロゲン含有スルホン系化合物、ハロゲン含有チアゾール系化合物、ハロゲン含有オキサゾール系化合物、ハロゲン含有トリアゾール系化合物、ハロゲン含有2-ピロン系化合物、ハロゲン含有脂肪族炭化水素化合物、ハロゲン含有芳香族炭化水素化合物、その他のハロゲン含有ヘテロ環状化合物、スルフェニルハライド系化合物などが挙げられる。

【0015】さらに、ハロゲン化有機化合物として、トリス（2, 3-ジブロモプロピル）ホスフェート、トリス（2, 3-ジブロモ-3-クロロプロピル）ホスフェート、クロロテトラブロモブタン、ヘキサクロロベンゼン、ヘキサブロモベンゼン、ヘキサブロモシクロデカン、ヘキサブロモビフェニル、トリブロモフェニルアリルエーテル、テトラクロロビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールA、ビス（ブロモエチルエーテル）テトラブロモビスフェノールA、ビス（クロロエチルエーテル）テトラブロモビスフェノールA、トリス（2, 3-ジブロモプロピル）イソシアヌレート、2, 2-ビス（4-ヒドロキシ-3, 5-ジブロモフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシエトキシ-3, 5-ジブロモフェニル）プロパンなどの含ハロゲン系難燃剤；ジクロロジフェニルトリクロロエタン、ベンゼンヘキサクロライド、ペンタクロロフェノール、2, 4, 6-トリクロロフェニル-4-ニトロフェニルエーテル、2, 4-ジクロロフェニル-3'-メトキシ-4'-ニトロフェニルエーテル、2, 4-ジクロロフェノキシ酢

酸、4, 5, 6, 7-テトラクロロフサライド、1, 1-ビス(4-クロロフェニル)エタノール、1, 1-ビス(4-クロロフェニル)-2, 2, 2-トリクロロエタノール、エチル-4, 4-ジクロロベンジレート、2, 4, 5, 4'-テトラクロロジフェニルスルファイド、2, 4, 5, 4'-テトラクロロジフェニルスルホンなどの有機クロロ系農薬なども挙げられる。

【0016】キノンジアジド化合物の具体例としては、1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-6-スルホン酸エステル、2, 1-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 1-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 1-ナフトキノンジアジド-6-スルホン酸エステル、及びその他のナフトキノンジアジド誘導体のスルホン酸エステル；1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸クロライド、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロライド、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライド、1, 2-ナフトキノンジアジド-6-スルホン酸クロライド、2, 1-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロライド、2, 1-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライド、2, 1-ナフトキノンジアジド-6-スルホン酸クロライド、及びその他のナフトキノンジアジド誘導体のスルホン酸クロライドなどが挙げられる。

【0017】 α , α -ビス(スルホニル)-ジアゾメタン系化合物の具体例としては、未置換、対称的にまたは非対称的に置換されたアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、芳香族基、またはヘテロ環状基を有する α , α -ビス(スルホニル)-ジアゾメタンなどが挙げられる。 α -カルボニル- α -スルホニル-ジアゾメタン系化合物の具体例としては、未置換、対称的にまたは非対称的に置換されたアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、芳香族基、またはヘテロ環状基を有する α -カルボニル- α -スルホニル-ジアゾメタンなどが挙げられる。スルホン化合物の具体例としては、未置換、対称的にまたは非対称的に置換されたアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、芳香族基、またはヘテロ環状基を有するスルホン化合物、ジスルホン化合物などが挙げられる。

【0018】有機酸エステルの具体例としては、未置換、あるいは置換されたアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、芳香族基、またはヘテロ環状基を有するカルボン酸エステル、スルホン酸エステルなどが挙げられる。有機酸イミドの具体例としては、未置換、あるいは置換されたアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、芳香族基、またはヘテロ環状基を有するカルボン酸イミド、スルホン酸イミドなどが挙げられる。これらの活性光線の照射により酸を生成可能な化合物は、単独でも2

種以上を混合して用いてもよい、活性光線の照射により酸生成可能な化合物(A)の配合割合は、酸不安定性基を持つ構造単位を有する重合体(B)100重量部に対して、通常、0.01~50重量部、好ましくは0.2~20重量部である。この配合割合が0.01重量部未満では、パターン形成が事実上不可能となり、逆に、50重量部を越えると現像残が発生し易くなって、レジストの性能上不都合である。

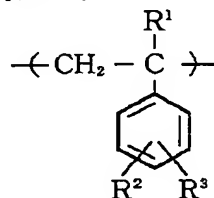
(B) 酸不安定性基を持つ構造単位を有する重合体

- 10 本発明で使用する重合体(B)としては、酸に対して不安定な基を持つ構造単位を有し、かつ、酸の存在下に酸不安定性基が開裂してアルカリ可溶性となる重合体であれば特に限定されない。

【0019】このような重合体としては、下記一般式(I)、(II)または(III)で示される構造単位を有する重合体を例示することができる。重合体(B)は、これらの構造単位の1種または2種以上を含有しており、また、これらの構造単位と他の構造単位とを有する共重合体であってもよい。

- 20 【0020】

【化10】



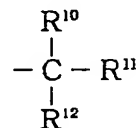
(I)

式中、 R^1 及び R^2 は、互いに同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1~5のアルキル基、または炭素数1~5の置換アルキル基であり、 R^3 は、線状アセタール基、環状アセタール基、カーボネート基、または $-\text{OR}^4$ である。ただし、 R^4 は、

- 30

【0021】

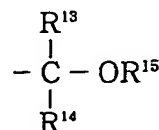
【化11】



- 40 または

【0022】

【化12】



である。

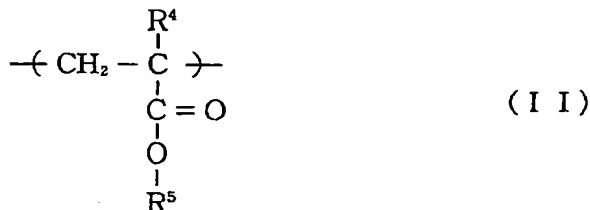
【0023】ただし、これらの式中、 R^{10} 、 R^{11} 、

- 50 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 及び R^{15} は、それぞれ独立に、鎖状ア

ルキル基、置換鎖状アルキル基、分岐状アルキル基、置換分岐状アルキル基、環状アルキル基、置換環状アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基、または置換アラルキル基を表し、これらのうち、 R^{13} 及び R^{14} は、水素原子であつてもよい。

【 0 0 2 4 】

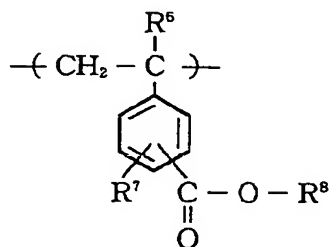
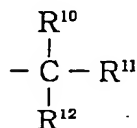
【 化 1 3 】



式中、 R^4 は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、または炭素数 1 ～ 5 の置換アルキル基であり、 R^5 は、

【 0 0 2 5 】

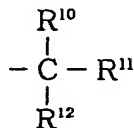
【 化 1 4 】



式中、 R^6 及び R^7 は、互いに同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、または炭素数 1 ～ 5 の置換アルキル基であり、 R^8 は、

【 0 0 2 9 】

【 化 1 7 】



または

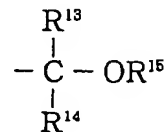
【 0 0 3 0 】

【 化 1 8 】

または

【 0 0 2 6 】

【 化 1 5 】



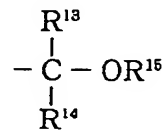
である。

10 【 0 0 2 7 】 ただし、これらの式中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 及び R^{15} は、それぞれ独立に、鎖状アルキル基、置換鎖状アルキル基、分岐状アルキル基、置換分岐状アルキル基、環状アルキル基、置換環状アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基、または置換アラルキル基を表し、これらのうち、 R^{13} 及び R^{14} は、水素原子であつてもよい。

【 0 0 2 8 】

【 化 1 6 】

(I I I)



である。

40 【 0 0 3 1 】 ただし、これらの式中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 及び R^{15} は、それぞれ独立に、鎖状アルキル基、置換鎖状アルキル基、分岐状アルキル基、置換分岐状アルキル基、環状アルキル基、置換環状アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基、または置換アラルキル基を表し、これらのうち、 R^{13} 及び R^{14} は、水素原子であつてもよい。

【 0 0 3 2 】 これらの一般式中、炭素数 1 ～ 5 の置換アルキル基としては、置換基として、例えば、ハロゲン原子を有するアルキル基を挙げることができる。また、線状アセタール基としては、炭素数 2 ～ 16 の線状アセタ

ール基、環状アセタール基としては、炭素数 3～17 の環状アセタール基、カーボネート基としては、炭素数 2～15 のカーボネート基を挙げることができる。

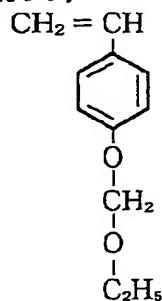
【0033】また、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 及び R^{15} において、(1) 鎖状アルキル基としては、炭素数 1～5 の鎖状アルキル基、(2) 置換鎖状アルキル基としては、炭素数 1～5 で、置換基として、例えば、ハロゲン原子を有する置換鎖状アルキル基、(3) 分岐状アルキル基としては、炭素数 3～8 の分岐状アルキル基、(4) 置換分岐状アルキル基としては、炭素数 3～8 で、置換基として、例えば、ハロゲン原子を有する置換分岐状アルキル基、(5) 環状アルキル基としては、炭素数 5～16 の環状アルキル基、(ただし、環状アルキル・アルキル基を含む。)

(6) 置換環状アルキル基としては、炭素数 5～16 で、置換基として、例えば、ハロゲン原子を有する置換環状アルキル基、(7) アルケニル基としては、炭素数 2～7 のアルケニル基、(8) 置換アルケニル基としては、炭素数 2～7 で、置換基として、例えば、ハロゲン原子を有する置換アルケニル基、(9) アリール基としては、炭素数 6～16 のアリール基、(10) 置換アリール基としては、炭素数 6～16 で、置換基として、例えば、ハロゲン原子、ニトロ基を有する置換アリール基、(11) アラルキル基としては、炭素数 7～16 のアラルキル基、(12) 置換アラルキル基としては、炭素数 7～16 で、置換基として、例えば、ハロゲン原子、ニトロ基を有する置換アラルキル基であることが好ましい。

【0034】これらの構造単位を有する重合体 (B) を得る方法としては、一般式 (I)、(II) または (III) の構造単位を与える各単量体を (共) 重合させるか、あるいは高分子反応により、これらの構造単位を有する (共) 重合体を生成させる方法などが挙げられる。一般式 (I) の構造単位を与える単量体の具体例としては、例えば、下記の化合物を挙げることができる。

【0035】

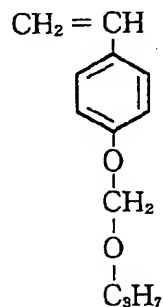
【化 19】



(1)

【0036】

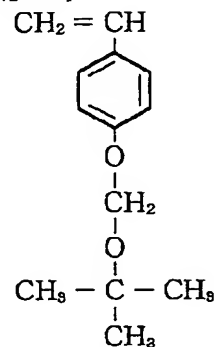
【化 20】



(2)

10 【0037】

【化 21】

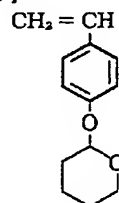


(3)

20

【0038】

【化 22】

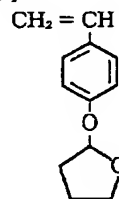


(4)

30

【0039】

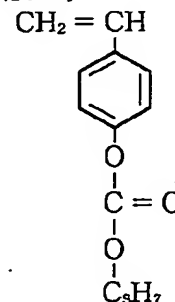
【化 23】



(5)

【0040】

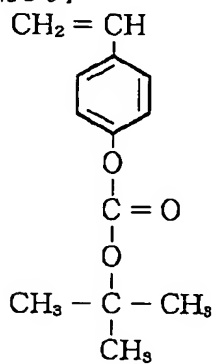
40 【化 24】



(6)

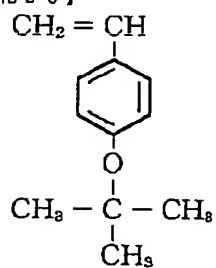
50 【0041】

【化 2 5】



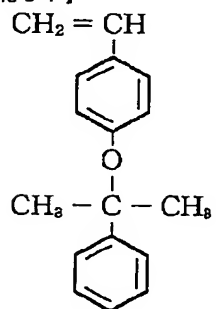
【0 0 4 2】

【化 2 6】



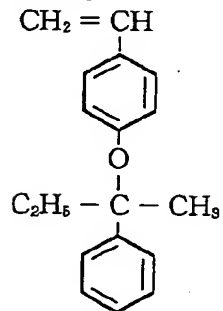
【0 0 4 3】

【化 2 7】



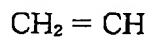
【0 0 4 4】

【化 2 8】



【0 0 4 5】

【化 2 9】

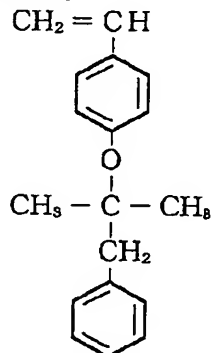


(7)

(11)

10 【0 0 4 6】

【化 3 0】

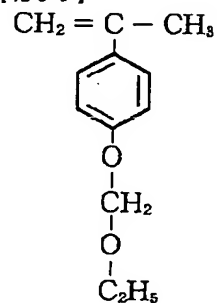


(8)

(12)

【0 0 4 7】

【化 3 1】

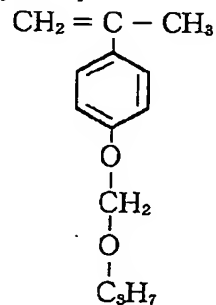


(9)

(13)

【0 0 4 8】

【化 3 2】



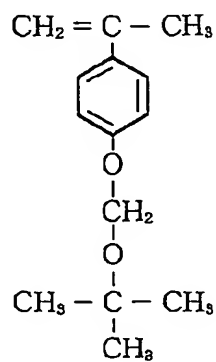
(10)

(14)

【0 0 4 9】

【化 3 3】

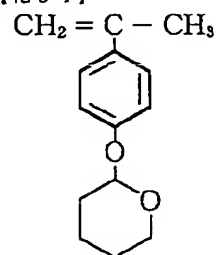
15



(15)

【0050】

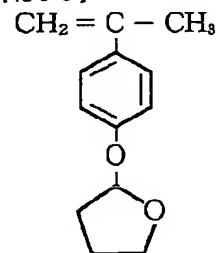
【化34】



(16)

【0051】

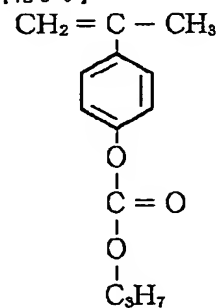
【化35】



(17)

【0052】

【化36】

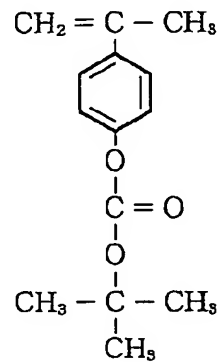


(18)

【0053】

【化37】

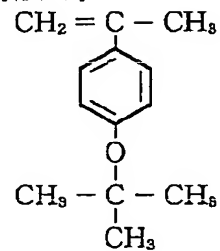
16



(19)

【0054】

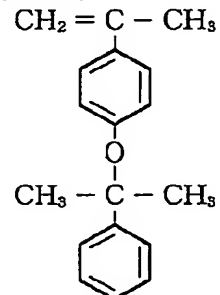
【化38】



(20)

【0055】

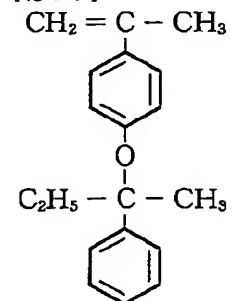
【化39】



(21)

【0056】

【化40】

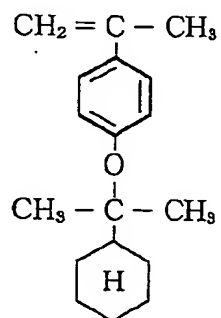


(22)

【0057】

【化41】

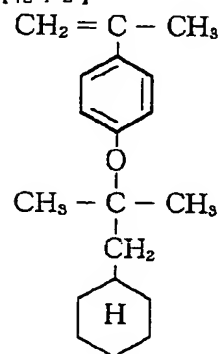
17



(23)

[0 0 5 8]

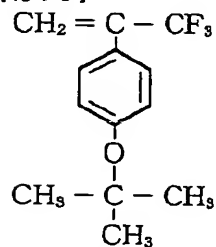
[化 4 2]



(24)

[0 0 5 9]

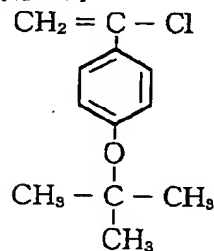
[化 4 3]



(25)

[0 0 6 0]

[化 4 4]

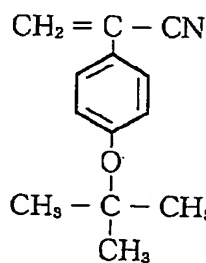


(26)

[0 0 6 1]

[化 4 5]

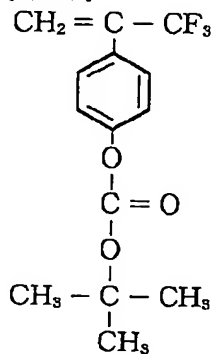
18



(27)

[0 0 6 2]

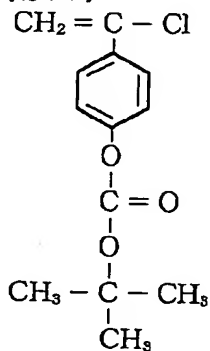
10 [化 4 6]



(28)

[0 0 6 3]

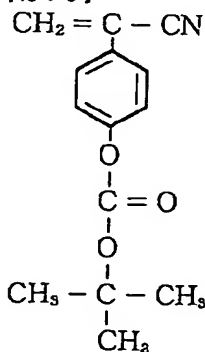
[化 4 7]



(29)

[0 0 6 4]

[化 4 8]

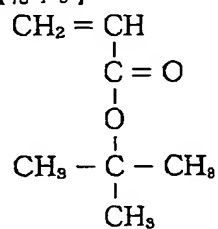


(30)

一般式 (I I) の構造単位を与える単量体の具体例としては、例えば、下記の化合物を挙げるができる。

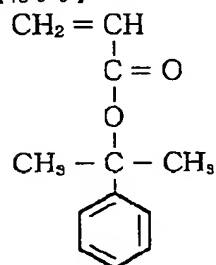
19

【化 4 9】



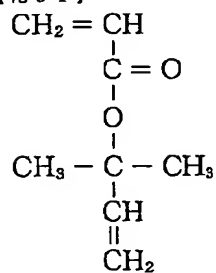
【0 0 6 6】

【化 5 0】



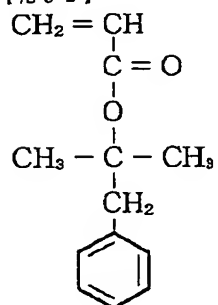
【0 0 6 7】

【化 5 1】



【0 0 6 8】

【化 5 2】



【0 0 6 9】

【化 5 3】

(31)

10

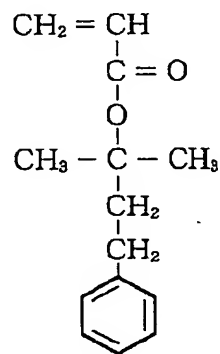
(32)

20

(33)

30

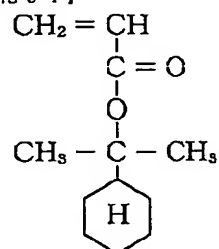
(34)



(35)

【0 0 7 0】

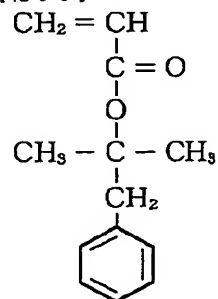
【化 5 4】



(36)

【0 0 7 1】

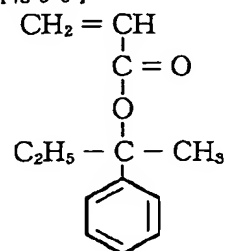
【化 5 5】



(37)

【0 0 7 2】

【化 5 6】

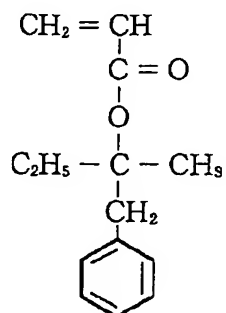


(38)

【0 0 7 3】

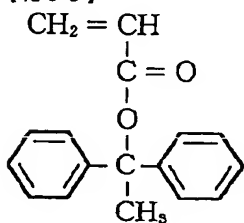
【化 5 7】

21



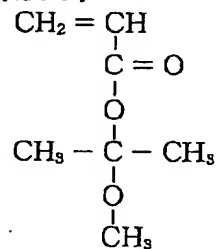
[0 0 7 4]

[化 5 8]



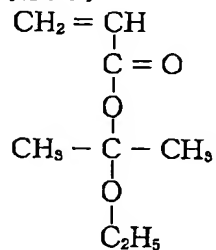
[0 0 7 5]

[化 5 9]



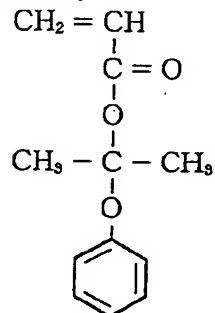
[0 0 7 6]

[化 6 0]



[0 0 7 7]

[化 6 1]



(39)

(40)

(41)

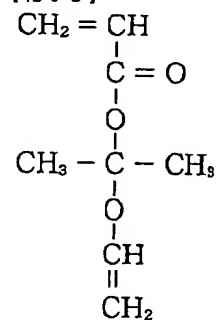
(42)

(43)

22

[0 0 7 8]

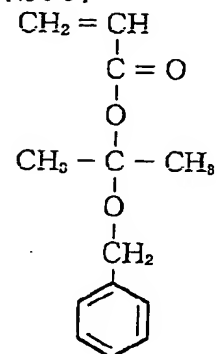
[化 6 2]



(44)

[0 0 7 9]

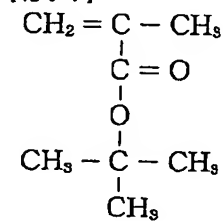
[化 6 3]



(45)

[0 0 8 0]

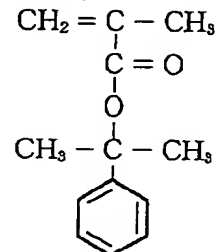
[化 6 4]



(46)

[0 0 8 1]

[化 6 5]

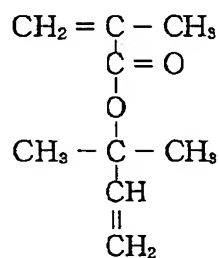


(47)

[0 0 8 2]

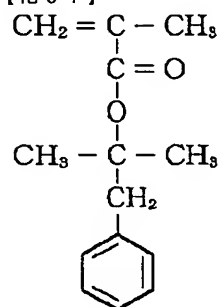
[化 6 6]

23



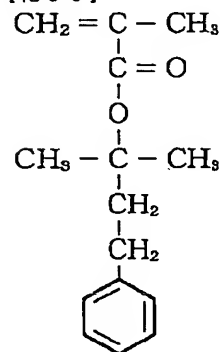
[0 0 8 3]

[化 6 7]



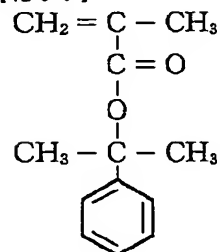
[0 0 8 4]

[化 6 8]



[0 0 8 5]

[化 6 9]

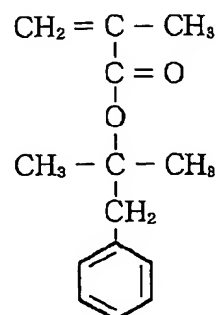


[0 0 8 6]

[化 7 0]

(48)

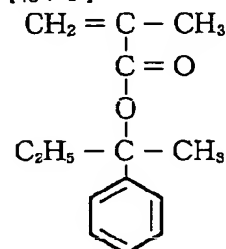
24



(52)

[0 0 8 7]

[化 7 1]



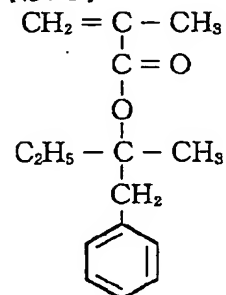
(53)

(49)

20

[0 0 8 8]

[化 7 2]

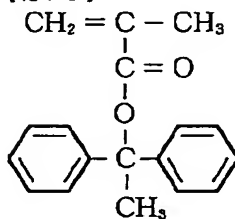


(54)

(50)

[0 0 8 9]

[化 7 3]

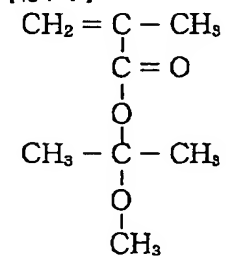


(55)

(51)

40 [0 0 9 0]

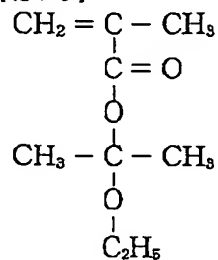
[化 7 4]



(56)

50 [0 0 9 1]

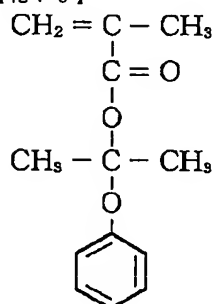
【化 7 5】



(57)

【0 0 9 2】

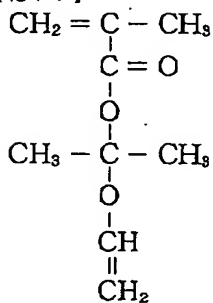
【化 7 6】



(58)

【0 0 9 3】

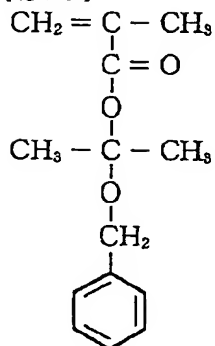
【化 7 7】



(59)

【0 0 9 4】

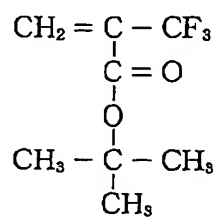
【化 7 8】



(60)

【0 0 9 5】

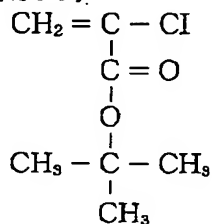
【化 7 9】



(61)

【0 0 9 6】

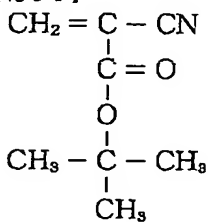
【化 8 0】



(62)

【0 0 9 7】

【化 8 1】

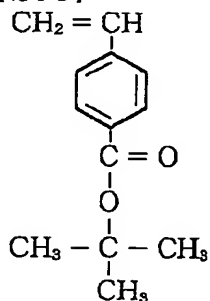


(63)

一般式 (I 1 I) の構造単位を与える単量体の具体例としては、例えば、下記の化合物を挙げることができる。

【0 0 9 8】

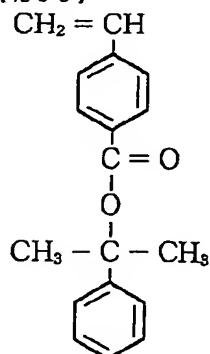
【化 8 2】



(64)

【0 0 9 9】

【化 8 3】

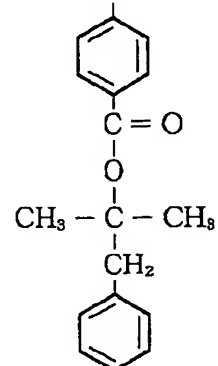


(65)

27

[0 1 0 0]

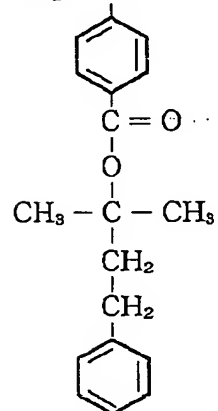
[化 8 4]

 $\text{CH}_2 = \text{CH}$ 

(66)

[0 1 0 1]

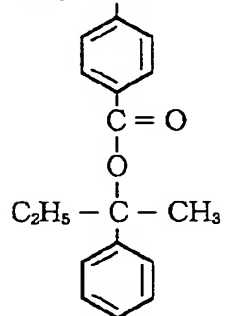
[化 8 5]

 $\text{CH}_2 = \text{CH}$ 

(67)

[0 1 0 2]

[化 8 6]

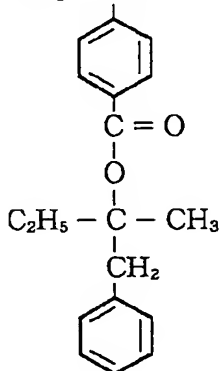
 $\text{CH}_2 = \text{CH}$ 

(68)

[0 1 0 3]

[化 8 7]

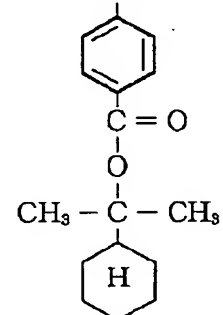
28

 $\text{CH}_2 = \text{CH}$ 

(69)

[0 1 0 4]

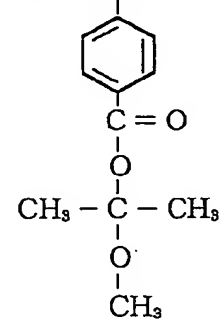
[化 8 8]

 $\text{CH}_2 = \text{CH}$ 

(70)

[0 1 0 5]

[化 8 9]

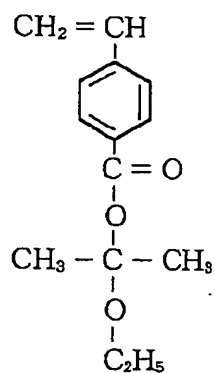
 $\text{CH}_2 = \text{CH}$ 

(71)

30

[0 1 0 6]

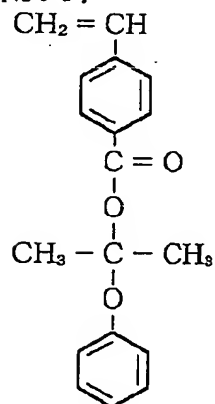
40 [化 9 0]



(72)

[0 1 0 7]

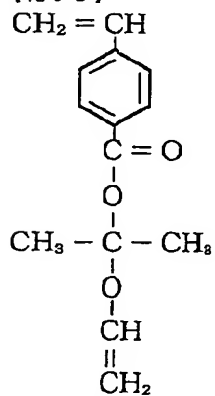
[化 9 1]



(73)

[0 1 0 8]

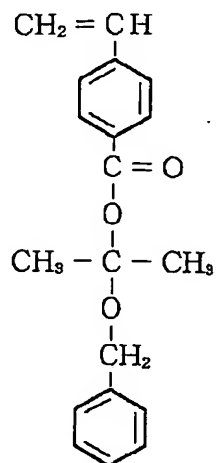
[化 9 2]



(74)

[0 1 0 9]

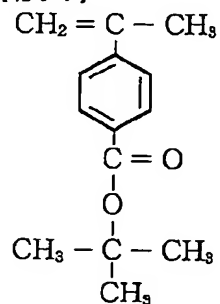
[化 9 3]



(75)

[0 1 1 0]

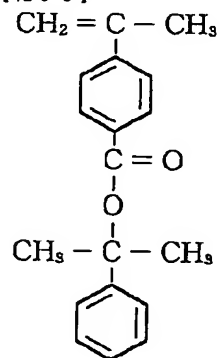
[化 9 4]



(76)

[0 1 1 1]

[化 9 5]

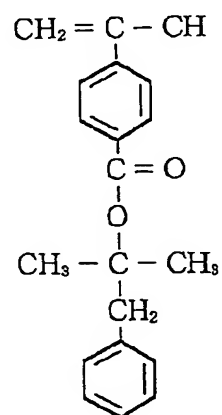


(77)

[0 1 1 2]

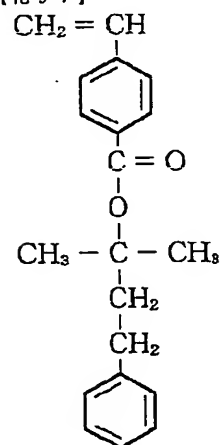
[化 9 6]

31



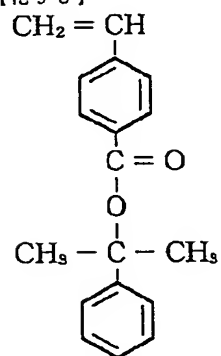
[0 1 1 3]

[化 9 7]



[0 1 1 4]

[化 9 8]

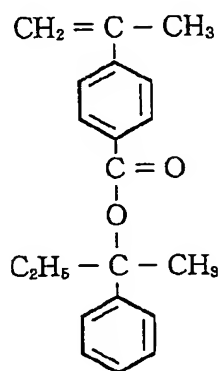


[0 1 1 5]

[化 9 9]

(78)

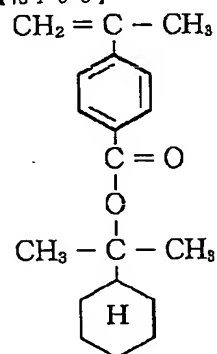
32



(81)

[0 1 1 6]

[化 1 0 0]

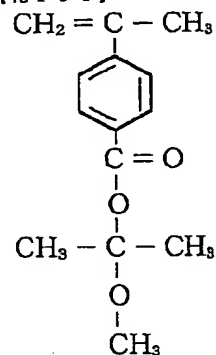


(82)

(79)

[0 1 1 7]

[化 1 0 1]

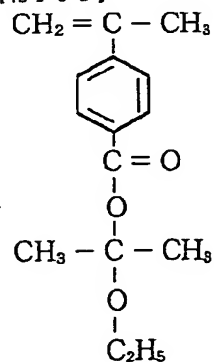


(83)

(80)

[0 1 1 8]

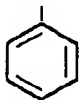
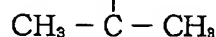
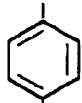
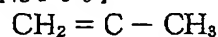
[化 1 0 2]



(84)

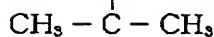
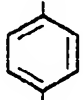
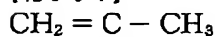
【0119】

【化103】



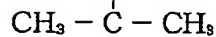
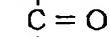
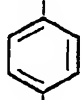
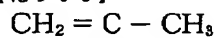
【0120】

【化104】



【0121】

【化105】



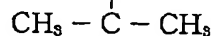
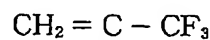
【0122】

【化106】

(85)

(86)

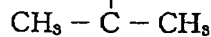
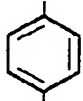
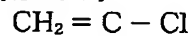
(87)



(88)

10 【0123】

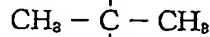
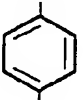
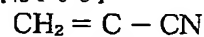
【化107】



(89)

【0124】

【化108】



(90)

【0125】本発明において用いられる重合体は、上記の単量体と共重合可能な他の単量体を共重合成分として含む重合体であってもよい。他の単量体としては、共重合可能な単量体であれば、特に限定されるものではないが、具体例としては、スチレン、4-ヒドロキシスチレン、2-ヒドロキシスチレン、4-クロロスチレン、2-クロロスチレン、2,3-ジクロロスチレン、4-ブロモスチレン、2-ブロモスチレン、4-ヨードスチレン、2-ヨードスチレン、4-カルボキシスチレン、4-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチル-4-ヒドロキシスチレン、 α -メチル-2-ヒドロキシスチレン、 α -メチル-4-カルボキシスチレン、 α -メチル-4-メチルスチレン、 α -メチルス-4-クロロスチレン、 α -トリフロロメチルスチレン、 α -トリクロロメチルスチレン、 α -クロロスチレン、 α -ブロモスチレン、 α -シアノスチレンなどのスチレン系化合物；アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、アクリル

酸ベンジル、アクリル酸 ϵ -ブチルフェニル、アクリル酸シクロペンテニル、アクリル酸シクロペンタニル、アクリル酸ジシクロペンテニル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸アダマンチル、アクリル酸ジメチルアダマンチルなどのアクリル酸系化合物；メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸グリシジル、メタアクリル酸シクロヘキシル、メタアクリル酸フェニル、メタアクリル酸ベンジル、メタアクリル酸 ϵ -ブチルフェニル、メタアクリル酸シクロペンテニル、メタアクリル酸シクロペンタニル、メタアクリル酸ジシクロペンテニル、メタアクリル酸イソボルニル、メタアクリル酸アダマンチル、メタアクリル酸ジメチルアダマンチルなどのメタクリル酸系化合物；アクリル酸アミド及びその誘導体などのアクリル酸アミド系化合物、メタクリル酸アミド及びその誘導体などのメタクリル酸アミド系化合物、マレイン酸及びその誘導体などのマレイン酸系化合物、無水マレイン酸及びその誘導体などの無水マレイン酸系化合物、酢酸ビニル、ビニルピリジン、アクリロニトリル、フマロニトリル、ビニルピロリドン、ビニルカルバゾールなどが挙げられる。

【0126】上記他の共重合可能な単量体は、アルカリ現像性を損なわない範囲（通常は0～50モル%）で共重合することが可能である。本発明の共重合体は、ラジカル重合、イオン重合などの通常の重合方法によって得ることが可能であって、共重合体の重量平均分子量は1,000～1,000,000の範囲のものが好適である。

【0127】(C) スルホン酸アミド化合物

本発明で使用するスルホン酸アミド化合物は、スルホン酸アミド基を有する化合物であれば特に限定されるものではない。スルホン酸アミド化合物の具体例としては、ベンゼンスルホン酸アミド、2-メチルベンゼンスルホン酸アミド、4-メチルベンゼンスルホン酸アミド、2-クロロベンゼンスルホン酸アミド、4-クロロベンゼンスルホン酸アミド、2,5-ジクロロベンゼンスルホン酸アミド、3,5-ジクロロベンゼンスルホン酸アミド、2-ブロモベンゼンスルホン酸アミド、4-ブロモベンゼンスルホン酸アミド、2-ニトロベンゼンスルホン酸アミド、3-ニトロベンゼンスルホン酸アミド、4-ニトロベンゼンスルホン酸アミド、4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸アミド、ナフタレンスルホン酸アミド、5-ヒドロキシナフタレンスルホン酸アミド、ベンゼンスルホン酸メチルアミド、ベンゼンスルホン酸エチルアミド、ベンゼンスルホン酸アニリド、ベンゼンスルホン酸4-クロロアニリド、4-メチルベンゼンスルホン酸メチルアミド、4-メチルベンゼンスルホン酸エチルアミド、4-メチルベンゼンスルホン酸アニリド、4-メチルベンゼンスルホン酸4-クロロアニリド、2-ニトロベンゼンスルホン酸メチルアミド、2-ニトロベ

ンゼンスルホン酸エチルアミド、2-ニトロベンゼンスルホン酸アニリド、2-ニトロベンゼンスルホン酸4-クロロアニリド、メタンスルホン酸アニリド、エタンスルホン酸アニリド、トリクロロメタンスルホン酸アニリド、トリフロロメタンスルホン酸アニリド、メタンスルホン酸4-クロロアニリド、エタンスルホン酸4-クロロアニリド、トリクロロメタンスルホン酸4-クロロアニリド、トリフロロメタンスルホン酸4-クロロアニリド、メタンスルホン酸ナフタレンアミド、エタンスルホン酸ナフタレンアミド、トリクロロメタンスルホン酸ナフタレンアミド、トリフロロメタンスルホン酸ナフタレンアミド、などを挙げることができる。

【0128】これらのスルホン酸アミド化合物は、それぞれ単独でも、あるいは2種以上を組み合わせて用いてもよい。本発明において用いられるスルホン酸アミド化合物(C)の配合割合は、前記重合体(B)100重量部に対して、通常0.01～100重量部、好ましくは0.1～20重量部である。この配合割合が0.01重量部未満では添加による改善効果が不充分となり、100重量部を超えると残膜率の低下が見られたり、レジストパターン形成が困難となる。

【0129】(D) アルカリ可溶性フェノール樹脂

本発明において用いられるアルカリ可溶性フェノール樹脂としては、例えば、フェノール類とアルデヒド類との縮合反応生成物、フェノール類とケトン類との縮合反応生成物、ビニルフェノール系重合体、イソプロベニルフェノール系重合体、これらフェノール樹脂の水素添加反応生成物などが挙げられる。

【0130】フェノール類の具体例としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ブチルフェノール、フェニルフェノール等の一価のフェノール類；レゾルシノール、ピロカテコール、ハイドロキノン、ビスフェノールA、ピロガロール等の多価のフェノール類；などが挙げられる。アルデヒド類の具体例としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、テレフタルアルデヒド等が挙げられる。ケトン類の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジフェニルケトン等が挙げられる。これらの縮合反応は、常法にしたがって行なうことができる。

【0131】ビニルフェノール系重合体は、ビニルフェノールの単独重合体、及びビニルフェノールと共重合可能な成分との共重合体から選択される。共重合可能な成分の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、スチレン、無水マレイン酸、マレイン酸イミド、及びこれらの誘導体、酢酸ビニル、アクリロニトリルなどが挙げられる。イソプロベニルフェノール系重合体は、イソプロベニルフェノールの単独重合体、及びイソプロベニルフェノールと共重合可能な成分との共重合体から選択される。共重合可能な成分の具体例としては、アクリル酸、

メタクリル酸、スチレン、無水マレイン酸、マレイン酸イミド、及びこれらの誘導体、酢酸ビニル、アクリロニトリルなどが挙げられる。

【0132】これらのフェノール樹脂の水素添加反応は、任意の公知の方法によって実施することが可能であって、フェノール樹脂を有機溶剤に溶解し、均一系または不均一系の水素添加触媒の存在下、水素を導入することによって達成できる。これらのアルカリ可溶性フェノール樹脂は、それぞれ単独でも用いられるが、2種類以上を混合して用いてもよい。アルカリ可溶性フェノール樹脂 (D) の配合割合は、重合体 (B) 100重量部に対して、通常0~300重量部、好ましくは0~100重量部である。

【0133】本発明のレジスト組成物には、必要に応じて、現像性、保存安定性、耐熱性などを改善するために、例えば、スチレンとアクリル酸、メタクリル酸または無水マレイン酸との共重合体、アルケンと無水マレイン酸との共重合体、ビニルアルコール重合体、ビニルピロリドン重合体、ロジン、シェラックなどを添加することができる。これらの任意成分の添加量は、重合体 (B) 100重量部に対して、通常0~50重量部、好ましくは0~20重量部である。

【0134】(レジスト組成物) 本発明のレジスト組成物は、基板に塗布してレジスト膜を形成するために、通常、前記各成分を溶剤に溶解して用いる。溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、シクロヘプタノン、ブチロラクトン、2-ヘプタノンなどのケトン類；n-プロピルアルコール、iso-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコールなどのアルコール類；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどのアルコールエーテル類；ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、酪酸エチルなどのエステル類；2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-エトキシプロピオン酸エチルなどのモノオキシカルボン酸エステル類；セロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテートなどのセロソルブエステル類；プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルなどのプロピレングリコ

ール類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテルなどのジエチレングリコール類；トリクロロエチレンなどのハロゲン化炭化水素類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどの極性溶媒；などが挙げられる。これらの溶剤は、単独でも2種類以上を混合して用いてもよい。本発明のレジスト組成物には、必要に応じて、界面活性剤、保存安定剤、増感剤、ストリーション防止剤、可塑剤、ハレーション防止剤などの相溶性のある添加剤を含有させることができる。

【0135】本発明のレジスト組成物の現像液としては、通常、アルカリの水溶液を用いるが、具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニアなどの無機アルカリ類；エチルアミン、プロピルアミンなどの第一アミン類；ジエチルアミン、ジプロピルアミンなどの第二アミン類；トリメチルアミン、トリエチルアミンなどの第三アミン類；ジエチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルコールアミン類；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシドなどの第四級アンモニウム塩；などが挙げられる。さらに、必要に応じて上記アルカリ水溶液に、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールなどの水溶性有機溶剤、界面活性剤、保存安定剤、樹脂の溶解抑制剤などを適量添加することができる。

【0136】本発明のレジスト組成物は、その溶剤溶液を用いてシリコンウエハなどの基板表面に常法により塗布した後、溶剤を乾燥除去することによりレジスト膜を形成することができる。塗布方法としては、特にスピンコーティングが採用される。また、露光は、遠紫外線、KrFエキシマレーザー光、i線(365nm)などを光源として用いることにより、微細なパターンを形成することができる。露光後、熱処理(露光後ベーク)を行うと、反応が促進され、感度の向上と安定化が図れるため、好ましい。

【0137】本発明のレジスト組成物において、重合体 (B) は、活性光線の照射により酸を生成可能な化合物 (A) に由来する酸の作用を受けて、被照射部分の溶解度に変化する。本発明のレジスト組成物は、アルカリ現像液を用いることにより、ポジ型レジストとして作用する。本発明のレジスト組成物は、スルホン酸アミド化合物 (C) を含有しているため、レジストパターン表面部分における難溶化層の生成が抑制され、プロセス余裕度

も向上する。また、アルカリ可溶性フェノール樹脂を併用すると、プロセス余裕度が向上する。

【0138】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に

- ①化合物(8)と4-ヒドロキシスチレンの共重合体
($M_w = 6500$ 、共重合モル比 = $48/52$)
- ②トリフェニルスルホニウムトリフレート
- ③表1に示す添加剤
- ④フッ素系界面活性剤
- ⑤プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

100部

5部

3部

0.01部

380部

これらを混合して溶解し、孔径0.1 μ mのテトラフルオロエチレンフィルター(ミリポア社製テフロンフィルター)で濾過し、レジスト溶液を調製した。上記レジスト溶液をシリコンウエハ上にスピナーで塗布した後、110℃で90秒間ベークし、厚さ1.0 μ mのレジスト膜を形成した。

【0140】このレジスト膜を形成したシリコンウエハをKrFエキシマレーザーステップANSR1755EX8A($NA = 0.45$ 、ニコン社製)とテスト用レチクルを用いて露光し、20分間放置後、90℃で60秒間露光後ベークを実施した。次いで、テトラメチルアンモ

ニウムヒドロキシド水溶液(濃度2.38%)で23℃、1分間、浸漬法により現像してポジ型パターンを得た。パターンの形成されたシリコンウエハを取り出して電子顕微鏡で観察し、その結果を表1に示した。添加剤としてスルホン酸アミド化合物を添加した本発明例のレジスト(実験番号1~6)では、表面難溶化層の形成は軽微であり、かつ、解像性は添加剤を配合していないレジスト(実験番号7)に比べて良好であった。

【0139】【実施例1】

【0141】

20 【表1】

実験番号	添加剤	解像性(μ m)	表面難溶化層の形成
1	ベンゼンスルホン酸アミド	0.35	微
2	4-クロロベンゼンスルホン酸アミド	0.35	無し
3	4-クロロベンゼンスルホン酸アニリド	0.35	無し
4	トリフロロメタンスルホン酸アニリド	0.35	微
5	メタンスルホン酸-4-クロロアニリド	0.30	無し
6	メタンスルホン酸ナフタレンアミド	0.35	無し
7	無し	0.45	有り

【0142】【実施例2】

- ①化合物(47)とスチレンの共重合体
($M_w = 12400$ 、共重合モル比 = $57/43$)
- ②トリフェニルスルホニウムトリフレート
- ③表2に示す添加剤
- ④フッ素系界面活性剤
- ⑤シクロヘキサノン

100部

5部

5部

0.01部

430部

これらを混合して溶解し、孔径0.1 μ mのテトラフルオロエチレンフィルター(ミリポア社製テフロンフィルター)で濾過し、レジスト溶液を調製した。上記レジスト溶液をシリコンウエハ上にスピナーで塗布した後、110℃で90秒間ベークし、厚さ0.70 μ mのレジスト膜を形成した。

【0143】このレジスト膜を形成したシリコンウエハをKrFエキシマレーザーステップANSR1755EX8A($NA = 0.45$ 、ニコン社製)とテスト用レチクルを用いて露光し、直ちに、90℃で60秒間露光後ベークを実施した。次いで、テトラメチルアンモニウムヒ

ドロキシド水溶液で23℃、1分間、浸漬法により現像して、感度を評価した。また、同様の方法でレジストを塗布した別のシリコンウエハを露光し、20分間放置後、露光後ベークを実施したこと以外は、前記と同様に操作を行い、感度を評価した。

【0144】露光後、直ちに露光後ベークを実施した時の感度(E^*_{100})に対する20分間放置後に露光後ベークを実施した時の感度(E^*_{100})の比(E^*_{100}/E^*_{100})を算出し、表2に示した。表2の結果から明らかなように、スルホン酸アミド化合物を添加した本発明例(実験番号8~12)の方が、添加剤を添加していない

場合 (実験番号 13) に比べて、感度の変化が小さいことが分かる。

[0 1 4 5]

[表 2]

実験番号	添加剤	感度比 E'_{th} / E^0_{th}
8	4-メチルベンゼンスルホン酸アミド	1.05
9	2-ニトロベンゼンスルホン酸アミド	1.10
10	4-メチルベンゼンスルホン酸ニルアニリド	1.00
11	エタンスルホン酸-4-クロロアニリド	1.05
12	トリフロロメタンスルホン酸ナフタレンアミド	0.95
13	無し	1.85

(脚注)

E^0_{th} : 露光後、直ちに露光後ベークを実施した時の感度

E'_{th} : 露光後、20分間放置後に露光後ベークを実施した時の感度

[0 1 4 6] [実施例 3]

①化合物 (7) とステレンの共重合体

100部

(Mw = 48000、共重合モル比 = 48/52)

②ビス (t-ブチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン

5部

③4-クロロベンゼンスルホン酸アミド

3部

④フッ素系界面活性剤

0.01部

⑤プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

350部

これらを混合して溶解し、孔径0.1 μ mのテトラフルオロエチレンフィルター (ミリポア社製テフロンフィルター) で濾過し、レジスト溶液を調製した。上記レジスト溶液をシリコンウエハ上にスピナーで塗布した後、110℃で90秒間ベークし、厚さ1.0 μ mのレジスト膜を形成した。

[0 1 4 7] このレジスト膜を形成したシリコンウエハをKrFエキシマレーザーステップパNSR1755EX 8A (NA = 0.45、ニコン社製) とテスト用レチクルを用いて露光し、90℃で60秒間露光後ベークを实

施した。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃、1分間、浸漬法により現像してポジ型パターンを得た。感度を評価すると28 mJ/cm²であり、パターンの膜厚を膜厚計アルファステップ200 (テンコー社製) で測定すると0.92 μ mであった。パターンの形成されたシリコンウエハを取り出して電子顕微鏡で観察したところ、0.35 μ mのパターンが解像しており、表面難溶化層は観察されなかった。

30 [0 1 4 8] [実施例 4]

①化合物 (46) とメチルメタクリレートの共重合体

100部

(Mw = 18000、共重合モル比 = 50/50)

②トリフェニルスルホニウムトリフレート

5部

③2-ニトロベンゼンスルホン酸アミド

3部

④フッ素系界面活性剤

0.01部

⑤プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

450部

これらを混合して溶解し、孔径0.1 μ mのテトラフルオロエチレンフィルター (ミリポア社製テフロンフィルター) で濾過し、レジスト溶液を調製した。上記レジスト溶液をシリコンウエハ上にスピナーで塗布した後、90℃で90秒間ベークし、厚さ0.70 μ mのレジスト膜を形成した。

[0 1 4 9] このレジスト膜を形成したシリコンウエハをKrFエキシマレーザーステップパNSR1755EX 8A (NA = 0.45、ニコン社製) とテスト用レチクルを用いて露光し、90℃で60秒間露光後ベークを実施した。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃、1分間、浸漬法により現像してポジ型パターンを得た。感度を評価すると22 mJ/cm²

であり、パターンの膜厚を膜厚計アルファステップ200 (テンコー社製) で測定すると0.63 μ mであった。パターンの形成されたシリコンウエハを取り出して電子顕微鏡で観察したところ、0.35 μ mのパターンが解像しており、表面難溶化層は観察されなかった。

[0 1 5 0]

【発明の効果】本発明によれば、感度、解像度、耐エッチング性、保存安定性、プロセス余裕度などに優れ、しかも表面部分における難溶化層の生成が抑制されたレジスト組成物が提供される。本発明のレジスト組成物は、特に半導体素子の微細加工用ポジ型レジストとして好適である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/033			
H 0 1 L	21/027			

(72)発明者 三沢 真理
神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目 2 番 1 号
日本ゼオン株式会社内